

**PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER**

**Patent number:** JP62020507  
**Publication date:** 1987-01-29  
**Inventor:** YOKOYAMA MASUZO; KATO KOICHI; SUGANO  
TOSHIHIKO  
**Applicant:** MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO  
**Classification:**  
- international: **C08F4/64; C08F4/658; C08F10/00; C08F10/06;  
C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/64; C08F10/00**  
- european:  
**Application number:** JP19850159510 19850719  
**Priority number(s):** JP19850159510 19850719

**Report a data error here**

**Abstract of JP62020507**

**PURPOSE:**To obtain an extremely highly stereoregular polymer industrially in high yield by polymerization of olefin in the presence of a catalyst consisting of specific solid catalyst component, organoaluminum compound and organosilicon compound. **CONSTITUTION:**The objective polymer can be obtained by polymerization of olefin(s) in the presence of catalyst consisting of (A) a solid catalyst component derived from contact between (i) magnesium halide (e.g., MgCl<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>), (ii) alkoxy compound of Ti [e.g., Ti(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(O-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>Cl], and (iii) halogen compound of Si (e.g., SiCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>), (B) organoaluminum compound (e.g., triethylaluminum) and (C) organosilicon compound having Si-O-C bond (e.g., phenyl trimethoxysilane).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-20507

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月29日

C 08 F 10/00  
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン重合体の製造法

⑯ 特 願 昭60-159510

⑰ 出 願 昭60(1985)7月19日

⑱ 発 明 者	横 山	益 造	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者	加 藤	浩 一	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者	菅 野	利 彦	四日市市東邦町1番地	三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 出 願 人	三菱油化株式会社			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 長谷 正久			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オレフィン重合体の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(I) 触媒の存在下にオレフィン類を重合させてオレフィン重合体を製造する方法において、該触媒が、

成分(A)：(i) ハロゲン化マグネシウム、

(ii) チタンのアルコキシ化合物および

(iii) ケイ素のハロゲン化合物の接触生成物である固体触媒成分、

成分(B)：有機アルミニウム化合物、および、

成分(C)：Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、から形成されるものであることを特徴とするオレフィン重合体の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造法に関するものである。

本発明の方法によれば、極めて高い立体規則性

を有するオレフィン重合体を工業的に高い収率で製造することができる。

## 先行技術

従来、ハロゲン化マグネシウムにチタン化合物を担持させた固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とから成る触媒系は、従来の触媒系に比べて重合活性が高く、重合体から触媒残渣を除去する必要が無くなると言われてきた。しかしながら、この担体型触媒は立体規則性が低く、アタクチックポリマー抽出工程の省略は不可能とされてきたのであるが、近年固体触媒成分としてハロゲン化マグネシウム、チタン化合物に更に電子供与体、特に特定のカルボン酸エステルを含有するものを利用することにより、かなり立体規則性が改善された触媒系が多数提案されている(特公昭52-36786号、同52-36913号、同52-50037号各公報等)。

しかしながらこれらの提案によれば、工業的に容認しうるほどの立体規則性の高い重合体を得るためには、固体触媒成分と有機アルミニウム化合

物成分の他に、電子供与体成分、特に特定のカルボン酸エステルを使用する必要があるのが普通であった。その結果得られる重合体は、固体触媒成分および重合時に用いた電子供与体成分に由来する触媒残渣による発臭が大きな問題となっていた。

この様な重合体の発臭原因を後処理により解消することは困難であり、また製造上不利益である。

更に、高度の立体規則性を有する重合体を高い収率で製造する為に用いられる、エステル等の電子供与体を含む固体触媒成分は、固体触媒成分調製工程で、多量の $TiCl_4$ による加熱処理工程を必要とするのが通常である。そのため使用後の $TiCl_4$ の回収、処理など触媒製造装置および操作が煩雑で、固体触媒成分製造の技術的改善が望まれていた。

一方、上述の様なカルボン酸エステル等の電子供与体を用いないオレフィン重合用固体触媒成分の製造法は、特開昭58-5311号、同54-78786号各公報等で提案されている。しかしながらこれらの提案においては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフ

インの重合の場合、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分の他に更にカルボン酸エステルを使用しているうえ、得られた重合体の立体規則性および活性は極めて低いものである。

また、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合において、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分および $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物成分を用いる提案は、特開昭54-94590号、同55-36203号、特公昭58-21921号、特開昭57-63310号各公報など提案されているが、いずれも大量の $TiCl_4$ の加熱処理工程を必要とし、改良が望まれる状態である。

さらに、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの重合において、カルボン酸エステル等の電子供与体を含むしない固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分および $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物成分を用いる例は、特開昭56-41206号および同57-63312号各公報などに示されているが、いずれも立体規則性の観点から充分でなく、前述の技術的課題は解決されていない。

#### 発明の概要

本発明は、触媒の存在下にオレフィン類を重合させてオレフィン重合体を製造する方法において、該触媒が、

- 成分(A): (i) ハロゲン化マグネシウム、  
 (ii) チタンのアルコキシ化合物および  
 (iii) ケイ素のハロゲン化合物の接触生成物である固体触媒成分、

成分(B): 有機アルミニウム化合物、および、

成分(C):  $Si-O-C$ 結合を有する有機ケイ素化合物、から形成されるものであることを特徴とするオレフィン重合体の製造法を提供するものである。

#### 発明の効果

本発明の方法によれば、極めて高い立体規則性を有するオレフィン重合体を工業的に高い収率で製造することができる。更に、触媒形成成分にカルボン酸エステル等の電子供与体を使用しないため、製品重合体の臭いが著るしく改善される。

また、本発明による固体触媒成分は、多量の $TiCl_4$ による加熱処理工程を必要としないため、

固体触媒の工業的生産のうえで著るしく改善される。

#### 発明の具体的説明

##### (触媒)

本発明の方法に用いる触媒は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)から形成されるものである。

成分(A): 成分(A)は固体触媒成分であり、成分(i)、成分(ii)及び成分(iii)の接触生成物である。

成分(i)はハロゲン化マグネシウムであり、好ましくは $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ などのジハロゲン化マグネシウムである。

また、このハロゲン化マグネシウムは、アルコキシマグネシウム化合物とハロゲン化剤、例えば後述する成分(iii)のケイ素のハロゲン化合物やリンのハロゲン化合物等との反応により、触媒製造時に生成するものを用いてもよい。

成分(ii)は、チタンのアルコキシ化合物である。チタンのアルコキシ化合物としては三価および四価のチタンのアルコキシ化合物であり、好ましいチタンのアルコキシ化合物は、一般式

$Ti(OR^2)_nX_{4-n}$  ( $R^2$  は炭化水素残基、 $X$  はハロゲンをそれぞれ示す) で示される化合物のうち  $n = 4, 3$  または  $2$  のものである。具体的には  $Ti(O-C_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-isoC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-isoC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-CH_2CH(CH_3)_2)_4$ 、 $Ti(O-C(CH_3)_3)_4$ 、 $Ti(O-C_5H_{11})_4$ 、 $Ti(O-C_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-C_7H_{15})_4$ 、 $Ti(O-CH(C_3H_7)_2)_4$ 、 $Ti(O-C_6H_{17})_4$ 、 $Ti(O-C_{10}H_{21})_4$ 、 $Ti(O-nBu)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_5H_{11})_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_{13})_3Cl$  等が例示できる。

成分④は、ケイ素のハロゲン化合物であり、一般式  $R^3_nSiX_{4-n}$  で表わされる化合物が使用できる(ここでそれぞれ  $R^3$  は炭化水素残基であり、 $X$  はハロゲン、 $n$  は  $1 \leq n \leq 4$  の数である)。

この様な化合物の具体例として  $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 $CH_3SiCl_3$ 、 $C_2H_5SiCl_3$ 、 $C_3H_7SiCl_3$ 、 $C_4H_9SiCl_3$ 、 $C_6H_{13}SiCl_3$ 、 $C_6H_{11}SiCl_3$ 、 $C_6H_5SiCl_3$ 、 $CH_3C_6H_4SiCl_3$ 、 $C_2H_5SiCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 、 $(CH_3)_3SiCl$  等が例示できる。もちろん、これらケイ素のハロゲン化合物を2種以

相で接触させる。

③ 成分(i)を成分(ii)と液相で接触させ、次いで成分(iii)を液相で接触させる。

④ 成分(i)を成分(ii)と液相で接触させ、成分(i)を含む炭化水素溶液を調製し、この溶液と成分(iii)やチタンのハロゲン化物などのハロゲン化剤と接触させて固体を析出させ、この析出固体と成分(iii)および成分(ii)とを液相中で逐次的にあるいは同時に接触させる。

なお、上述の接触は分散媒の存在下に行なうこともできる。その場合の分散媒としては、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等があげられる。炭化水素の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等があり、ハロゲン化炭化水素の具体例としては、塩化  $n$ -ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン等がある。

また、成分(i)~(iii)の接触において、任意の工程でチタンやアルミニウムのハロゲン化物などのハロゲン化剤を用いることができる。

上組み合わせて使用することもできる。

上述した各成分を接触させて成分(A)を合成するがこれらの使用量は、本発明の効果が認められるかぎり、任意のものであるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

成分(ii)の使用量は、成分(i)のジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で約0.01~約100、より好ましくは約0.1~約50、特に好ましくは約1~約10の範囲内である。

成分(iii)の使用量は、成分(ii)に対してモル比で約0.1~約10、特に好ましくは約1~約5の範囲内である。

接触方法は、成分(i)~(iii)を一括ないし段階的にあるいは一回ないし複数回接触させてなるものであり、種々の調製法で得ることができる。具体的な調製法のいくつかを示せば下記の通りである。

① 成分(i)ハロゲン化マグネシウムと成分(ii)を混合粉碎し、得られた粉碎処理物と成分(iii)とを液相で接触させる。

② ①で得られた接触生成物に更に成分(ii)を液

成分(B): 成分(B)は有機アルミニウム化合物である。本発明に用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式  $AlR^4_nX_{3-n}$  (ただし、 $R^4$  は炭素数1~12の炭化水素残基を、 $X$  はハロゲン又はアルコキシ基を、 $n$  は  $0 < n \leq 3$  をそれぞれ示す) で表わされる化合物である。

このような有機アルミニウム化合物は、具体的には、たとえばトリエチルアルミニウム、トリ- $n$ -プロピルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどがある。勿論、これらの有機アルミニウム化合物を2種以上併用することもできる。

$\alpha$ -オレフィンの重合において用いられる有機アルミニウム化合物成分(B)と固体触媒成分(A)の使用比率は広範囲に変えることができるが、一般に、

固体触媒成分中に含まれるチタン原子当り1～1000、好ましくは10～500(モル比)の割合で有機アルミニウム化合物を使用することができる。

成分(C): 本発明に用いられるSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物成分(C)は、少くとも一つのSi-O-C結合を有する化合物、例えばアルコキシシラン、アリーロキシシランなどである。又、他の例としてはアルコキシ基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどをあげることができる。

より具体的には以下の如き化合物を例示できる。トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナンジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキ

シシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシランなどの如きアルコキシ基が2ないし3のものが特に好ましい。

使用されるSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物成分(C)の量は、通常有機アルミニウム化合物1モルに対して0.001～1モル、好ましくは0.01～0.5モルの比率で使用される。

上述した固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物成分(B)及びSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物成分(C)を接触又は混合など行って本発明に用いる触媒を製造できる。この接触ないし混合の順序およびこれらの回数は特に限定されるものではなく、公知の接触又は混合方法が採用できる。

#### (重合)

本発明の方法に用いられるオレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘ

キシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルネントリエトキシシラン、5-エチリアン-2-ノルボルナントリエトキシシラン、5-エチリアン-2-ノルボルナントリメトキシシラン、テトラエトキシシランなど。

これらの中でとくに好ましいのは、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルネントリエトキシシラン、5-エチリアン-2-ノルボルナントリエトキシシラン、5-エチリアン-2-ノルボルナントリメトキシシラン、tert-ブチルメチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジメ

キセン、4-メチルペンテンなどのα-オレフィンがある。これらは単独重合だけでなく、これら相互のランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。また、共重合に関しては共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物も共重合オレフィンとして用いることができる。

重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素を溶媒とするいわゆるスラリー重合法、液化モノマーを溶媒とする液相重合法あるいはモノマーがガス相として存在する気相重合法などが可能である。

重合温度は一般に20～150℃程度、好ましくは40～100℃程度、重合圧力は大気圧～100気圧程度、好ましくは大気圧～50気圧程度である。重合体の分子量調節は、主として水素を用いる方法により実施される。

#### 実験例

##### 実施例1

##### (固体触媒成分(A)の製造)

窒素雰囲気下において、成分(i)として無水

MgCl<sub>2</sub> 20 g を内容積 1 リットルの振動ミルポットに充填し〔ポット内には直径 25 mm のステンレス鋼球 800 cc 程度（見掛け体積）が入っている〕、成分 (ii) としてチタンテトラブトキシイド Ti(OBu)<sub>4</sub> 5.0 ml [ Ti(OBu)<sub>4</sub> / MgCl<sub>2</sub> = 0.07 (モル比) ] を均等 2 分割添加法でそれぞれ 6 時間および 16 時間混合粉砕して、粉砕固体を得た。

得られた粉砕固体のうち 4.75 g を 300 ml のフラスコに小分けし、成分 (iii) として SiCl<sub>4</sub> 17.8 ml を導入して分散後、フラスコを水で冷却しつつ Ti(OBu)<sub>4</sub> 26.2 ml を滴下ポートより滴下し、20℃ で 1 時間接触処理したのち、さらに 90℃ で 4 時間接触処理を行った。その後上澄み液を除去し、n-ヘプタン 200 ml で 4 回デカンテーションにより固体を洗浄して目的とする固体触媒成分 (A) スラリーを得た（この固体触媒成分中には、チタンが 2.68 重量% 含有されていた）。

（プロピレンの重合）

撹拌および温度制御装置を有する内容積 1 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、真空-

および脱酸素した n-ヘプタン 30 ml を導入し、次いで MgCl<sub>2</sub> を 2.85 g、Ti(OBu)<sub>4</sub> 5.1 ml を導入後、90℃ にて 2 時間反応させて、MgCl<sub>2</sub> の炭化水素溶液を調製した。次いで、-20℃ に温度を下げ、SiCl<sub>4</sub> を 25.8 ml 導入し徐々に温度を上げたところ、30℃ で固体が析出した。さらに温度を 50℃ に上げ 4 時間反応させた。この固体を 50℃ で n-ヘプタン 200 ml にて、デカンテーション法により 4 回洗浄した。得られた灰白色固体〔固体触媒成分 (A) 〕には 3.71 重量% のチタンが含まれていた。

この固体触媒成分 (A) を用いた他は実施例 1 と全く同様にプロピレンの重合を行なった。その結果を表 - 1 に示した。

#### 実施例 3 ~ 4

実施例 2 の触媒成分の製造において、Ti(OBu)<sub>4</sub> と SiCl<sub>4</sub> を表 - 1 に示す量使用した以外は実施例 2 と全く同様に固体触媒成分の製造を行った。得られた固体触媒成分 (A) を用いた以外は実施例 2 と同様にプロピレンの重合を行った。その結果を表

プロピレン置換を数回くり返したのち、十分に脱水および脱酸素した n-ヘプタンを 500 ml、フェニルトリエトキシシラン 107 ㎎、トリエチルアルミニウム 250 ㎎、および上記固体触媒成分スラリーより Ti 原子換算で 0.5 ㎎ をプロピレン雰囲気下でこの順序で導入し、水素 80 ml を加えて重合を開始した。重合は、プロピレン圧力 7 kg/cm<sup>2</sup>G、70℃ で 3 時間行なった。重合終了後、残存モノマーをパージし、ポリマースラリーを分別して、粉体ポリマーの乾燥および母液の濃縮によりそれぞれの生成ポリマー量を求めた。

この粉体ポリマーの立体規則性（以下製品 II という）は、沸騰 n-ヘプタン抽出試験により求めた。また、全 II（全生成ポリマー量に対する沸騰 n-ヘプタン不溶性ポリマー量の割合）は、全 II = 粉体ポリマー量 × 製品 II / (粉体ポリマー量 + 母液濃縮ポリマー量) なる関係式で求めた。これらの結果を表 - 1 に示した。

#### 実施例 2

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、脱水

- 1 に示した。

#### 比較例 1

実施例 2 の触媒成分の製造において、SiCl<sub>4</sub> と共に安息香酸エチルを 0.64 ml 使用した以外は、実施例 2 と全く同様に固体触媒成分 (A) の製造を行った。この固体触媒成分 (A) を使用した他は実施例 2 と全く同様にプロピレンの重合を行なった。その結果を表 - 1 に示した。

#### 比較例 2

実施例 4 で使用したと同じ固体触媒成分を用い、フェニルトリエトキシシランの代りに安息香酸エチルを 78.4 ㎎ 使用した以外は、実施例 2 と全く同様にプロピレンの重合を行なった。その結果を表 - 1 に示した。

#### 実施例 5

十分に窒素置換した撹拌装置を備えた 300 ml のフラスコに、ジエトキシマグネシウム 10 g および SiCl<sub>4</sub> 33.4 ml を導入し、フラスコを水で冷却しながら Ti(OBu)<sub>4</sub> 34.6 ml を 30 分かけて添加した。次いで 80℃ で 4 時間反応させたのち静置

し、上澄液を抜き出した。さらに温度を20℃に下げ、 $\text{SiCl}_4$  33.4 mlおよび $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  49.5 mlを導入し、80℃で4時間反応させた。得られた固体を50℃で、 $\alpha$ -ヘプタン200 mlにてデカンテーションにより4回洗浄した。かくして、得られた固体触媒成分(A)には、1.72重量%のチタンが含まれていた。

プロピレンの重合は、実施例1のフェニルトリエトキシシランの代わりに、*tert*-ブチルメチルジメトキシシラン142 gを使用する以外は、実施例1のプロピレンの重合と全く同様に行なった。結果は表-1に示した。

表 - 1

例	固体触媒成分の製造		Ti 含有量 (重量%)	プロピレンの重合結果				
	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 量 (ml)	$\text{SiCl}_4$ 量 (ml)		対固体触媒収率 (g重合体/g 固体触媒)	アタクチック 生成率 (重量%)	製品 重量%	全 重量%	MI (g/10分)
実施例1	26.2	17.8	2.68	3.100	4.54	96.3	91.9	4.5
実施例2	51	25.8	3.71	4.000	1.57	96.8	95.3	11.7
実施例3	30.6	25.8	3.35	5.000	1.81	96.5	94.8	6.3
実施例4	"	51.6	4.49	5.100	2.02	97.4	95.4	12.1
比較例1	51	25.8	2.70	1.000	3.72	97.3	93.7	23.5
比較例2	"	"	3.71	2.300	1.59	89.4	75.2	6.7
比較例3	49.5	33.4	1.72	1.900	4.04	95.4	91.5	1.0